

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/051783 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 51/14, 57/03

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04149

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/17101 27 décembre 2000 (27.12.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];
Avenue Ramboz, F-69190 Saint Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
SIMONATO, Jean-Pierre [FR/FR]; 7, rue François Gérin,
F-38360 SASSENAGE (FR). METIVIER, Pascal
[FR/FR]; 29, allée des Frênes, F-69110 SAINTE FOY
LES LYON (FR).

(74) Mandataire : ESSION, Jean-Pierre; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de recherches de Lyon, B.P.62, F-69192 SAINT-FONS (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBOXYLIC ACIDS BY PALLADIUM CARBONYLATION

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES PAR CARBONYLATION AU PALLADIUM.

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing beta, gamma saturated or unsaturated carboxylic acids. More particularly, the invention concerns hydroxycarbonylation of an organic compound comprising a conjugated unsaturation, such as butadiene, through the action of carbon monoxide and water in the presence of a palladium catalyst. The resulting carboxylic acids are preferably pentenoic acids. The invention is characterised in that the reaction medium at the end of the hydroxycarbonylation step is treated with hydrogen to reduce the palladium present in palladium 2 + oxidation state to zero oxidation state and to recover the precipitated palladium.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'acides carboxyliques bêta, gamma insaturés ou saturés. Elle concerne plus particulièrement l'hydroxycarbonylation d'un composé organique comprenant une insaturation conjuguée, comme le butadiène, par action de monoxyde de carbone et d'eau en présence d'un catalyseur à base de palladium. Les acides carboxyliques ainsi obtenus sont de préférence, les acides penténoïques. Selon l'invention, le milieu réactionnel après la fin de l'étape d'hydroxycarbonylation est traité par l'hydrogène pour réduire le palladium présent à l'état d'oxydation 2 + en palladium à l'état d'oxydation zéro et récupérer le palladium précipité.

WO 02/051783 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES
PAR CARBONYLATION AU PALLADIUM

La présente invention concerne un procédé de préparation d'acides carboxyliques
5 bêta, gamma insaturés ou saturés.

Elle concerne plus particulièrement l'hydroxycarbonylation d'un composé organique
comprenant une insaturation conjuguée, comme le butadiène, par action de monoxyde
de carbone et d'eau en présence d'un catalyseur à base de palladium. Les acides
carboxyliques ainsi obtenus sont de préférence, les acides penténoïques.

10 Une des voies possibles d'accès à l'acide adipique, qui est l'un des deux
constituants de base des polyamides comme le polyamide 6.6, est la double
carbonylation du butadiène ou de ses dérivés.

Bien qu'il puisse être imaginé de réaliser en une seule étape les deux
hydroxycarbonylations menant du butadiène à l'acide adipique, il s'avère en pratique que
15 les deux réactions doivent être conduites successivement, si l'on veut obtenir des
sélectivités suffisamment élevées pour pouvoir envisager un procédé industriel
économiquement viable.

Le brevet US-A-3 509 209 décrit l'hydroxycarbonylation de diverses oléfines, dont
le butadiène, par le monoxyde de carbone et l'eau, en présence d'acide chlorhydrique ou
20 bromhydrique et d'un catalyseur contenant du palladium, à une température de 15°C à
300°C et sous une pression de 1 à 1000 bars et de préférence de 10 à 200 bars.

Dans les conditions décrites, on observe que les rendements en acides
penténoïques sont très faibles et qu'en réalité très souvent le produit obtenu est la
valérolactone.

25 Le brevet FR-A-2 529 885 a proposé un procédé de préparation d'acides bêta-
gamma-insaturés tels que les acides penténoïques, par carbonylation d'un diène
conjugué (butadiène plus particulièrement) en présence d'eau, d'un hydracide halogéné,
d'un catalyseur à base de palladium et d'un sel d'onium quaternaire d'un élément choisi
parmi l'azote, le phosphore et l'arsenic.

30 Ce procédé donne de bons résultats, mais il nécessite l'emploi d'une quantité
relativement importante d'un sel d'onium quaternaire, composé onéreux et dont la
présence est de nature à compliquer le traitement des mélanges en fin de réaction.

Le brevet européen 0648731 décrit également un procédé d'hydroxycarbonylation
du butadiène et de ses dérivés en acides penténoïques en présence de chlorure de
35 crotyle, à raison d'au moins deux moles par mole de palladium, le palladium se trouvant
au moins en partie sous forme de complexe pi-crotyle. Ce procédé permet d'éviter
l'utilisation de sel d'onium.

Ces différents procédés permettent la fabrication d'acides carboxyliques avec des rendements et sélectivités acceptables. Toutefois, la récupération et le recyclage du catalyseur n'a jamais été décrit dans ces documents. Comme le métal utilisé est un métal précieux, la récupération partielle de ce catalyseur ne permet pas un développement industriel de ces procédés.

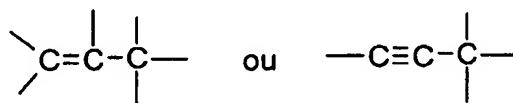
Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé d'hydroxycarbonylation comprenant une récupération totale ou sensiblement totale du catalyseur palladium. De plus, L'invention propose une récupération du palladium qui permet un recyclage de celui-ci dans une nouvelle étape d'hydroxycarbonylation.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'acides carboxyliques bêta, gamma insaturés ou d'acides carboxyliques saturés par réaction d'un composé comprenant une insaturation éthylénique ou acétylénique conjuguée avec une autre insaturation ou un groupement donneur d'électrons porté par le carbone en position α de ladite insaturation, avec du monoxyde de carbone et de l'eau. Cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur à base de palladium soluble dans le milieu.

Le procédé de l'invention se caractérise en ce que, le milieu réactionnel, en fin de réaction d'hydroxycarbonylation, est traité, dans une première étape, pour extraire le monoxyde de carbone présent dans le milieu par évaporation ou entraînement du CO, puis dans une seconde étape, pour réduire le palladium présent dans le milieu à du palladium à l'état d'oxydation zéro, par traitement avec de l'hydrogène. Le palladium ainsi réduit précipite et peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen usuel de séparation solide/liquide.

Selon une caractéristique de l'invention, la concentration en CO du milieu avant traitement par l'hydrogène est avantageusement inférieure à 600 ml de CO par litre de solution, de préférence inférieure à 100ml de CO par litre de solution. La concentration en CO est également de préférence supérieure à 0,001 ml de CO par litre de solution.

Par composés comprenant une insaturation, il faut comprendre les composés de formules générales :



30

Dans lesquelles le carbone en position alpha par rapport à l'insaturation éthylénique ou acétylénique porte également une insaturation éthylénique ou un radical donneur

d'électrons comme, par exemple, des atomes d'halogènes, des groupements amino substitués ou non, des groupements alcoxy, hydroxy, oxo, époxy, carbonyle, mercapto-alcoyle, ester et/ou cyano.

5 A titre d'exemple de tels composés insaturés, on peut citer les dioléfines, les alcools allyliques, éthers allyliques, esters allyliques et halogénures allyliques.

Le composé préféré de l'invention est le butadiène permettant de fabriquer des acides penténoïques par simple hydroxycarbonylation, ou l'acide adipique par double hydroxycarbonylation.

10 Le catalyseur de l'invention est un composé du palladium soluble dans le milieu réactionnel. Les composés pour la mise en œuvre de l'invention sont ceux décrits dans les documents cités ci-dessus pour illustrer l'état de la technique.

On peut citer, par exemple, les composés de palladium contenant un ou plusieurs groupements anioniques tels que, par exemple, ceux dérivés des acides chlorhydrique, iodhydrique, fluorhydrique ou bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide
15 carbonique.

Sont également convenables, les groupements anioniques dérivés des acides sulfoniques, des thioalcools, des acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide pivalique ou analogues.

20 On peut également utiliser des complexes formés à partir de composés comprenant des atomes de phosphore ou d'azote.

Le palladium peut également être présent sous forme de complexes organiques qui peuvent être formés avant l'introduction dans le milieu réactionnel ou directement dans ledit milieu.

Des exemples de complexes utilisables dans le présent procédé sont :
25 bis(chlorure de pi-allylpalladium), bis(bromure de pi-allylpalladium), acétylacétonato(allyl)palladium, bis(chlorure de pi-isobuténylpalladium), bis (chlorure de pi-cyclohexénylpalladium) et d'autres complexes de pi-allyle comme le bis(chlorure de pi-4-chlorocrotylpalladium) et le bis(chlorure de pi-2-méthyl-4-chlorocrotylpalladium), les chlorures de pi-allylcarbonylpalladium et chlorure de pi-isobutényl-carbonyl-palladium,
30 respectivement par exemple $(C_4H_7Pd_2Cl_2CO)_2$ et, de plus, le chlorure d'éthylènepalladium.

Il est également possible d'utiliser des complexes organiques du palladium tels que l'acétylacétonate de palladium, le bis(bi benzylidène acétone)palladium, le dimère de chlorure crotyle de palladium, les complexes de phosphines aromatiques ou aliphatiques
35 avec du palladium comme la tétrakistriphénylphosphine de palladium, le dichlorure de palladium bistrifénylphosphine.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur au palladium est formé in-situ par addition de chlorure de crotyle, à raison d'au moins deux moles par mole de palladium. Le palladium se trouve ainsi au moins partiellement sous forme de complexe pi-crotyle, comme décrit dans le brevet européen n° 0648731.

5 Selon l'invention, le procédé d'hydroxycarbonylation de composés organiques insaturés décrits ci-dessus et qui seront exemplifiés pour plus de clarté par référence au butadiène, par le monoxyde de carbone et l'eau est mis en œuvre avantageusement à une pression en monoxyde de carbone supérieure à la pression atmosphérique.

10 Avantageusement, l'eau présente dans le milieu réactionnel représente une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids du mélange réactionnel.

Par dérivé du butadiène, on entend dans le présent texte notamment les buténols allyliques comme le 3-butène-2-ol, le 2-butène-1-ol et leurs mélanges, les composés d'addition du chlorure d'hydrogène sur le butadiène (chlorobutènes) dont le principal est
15 le chlorure de crotyle.

Dans le présent procédé, on peut mettre en oeuvre le butadiène, un ou plusieurs de ses dérivés ou les mélanges du butadiène avec un ou plusieurs de ses dérivés. Le butadiène ou les mélanges contenant une partie majoritaire de butadiène représentent
20 cependant les substrats préférés.

Le catalyseur complexe pi-crotyl-palladium peut être introduit dans le milieu réactionnel ou être formé in situ à partir des halogénures de Pd, plus particulièrement le chlorure, des carboxylates de Pd, notamment l'acétate ou encore à partir de palladium métallique finement divisé.

La quantité de catalyseur pi-crotyl-palladium utilisée dans le procédé peut varier
25 dans de larges limites. Généralement on met en oeuvre de 10^{-5} mole à 0,2 mole de Pd par mole de butadiène ou de dérivé du butadiène engagé dans la réaction et de préférence de 10^{-4} mole à 0,1 mole par mole.

Outre le catalyseur pi-crotyl-palladium peut se trouver également dans le milieu réactionnel du palladium sous une autre forme moins active (par exemple du Pd métallique ou du chlorure de Pd) en quantité variable. Dans un procédé industriel, il est
30 cependant préférable que tout ou pratiquement tout le palladium soit sous une forme active et soluble dans le milieu, comme le pi-crotyl-palladium, éventuellement avec du chlorure de palladium.

Le complexe pi-crotyl-palladium peut être préparé par exemple en faisant réagir un
35 sel de palladium, comme le chlorure de palladium, avec du chlorure de crotyle, dans un solvant pouvant être constitué par un mélange eau/méthanol. Le mélange est agité,

généralement à température ambiante, avantageusement sous léger courant de monoxyde de carbone. Le complexe pi-crotyl-palladium précipite. Après une éventuelle phase de dégazage, le mélange est versé dans de l'eau, puis est extrait à l'aide d'un solvant organique adapté, tel que par exemple du chloroforme. Le complexe est ensuite
5 isolé de la solution organique par évaporation du solvant.

Le promoteur chlorure de crotyle peut être introduit dans le mélange réactionnel ou être formé in situ, à partir de butadiène et/ou de 2-butène-1-ol et d'acide chlorhydrique.

Il représente, en mole par mole, de préférence de 5 à 10 fois la quantité de palladium, bien qu'il puisse être présent en plus grandes proportions, puisqu'il peut
10 constituer tout ou partie du substrat à hydroxycarbonyler.

Globalement il est préférable d'avoir dans le milieu réactionnel un rapport molaire Cl/Pd inférieur ou égal à 100 et de préférence inférieur ou égal à 20, car des rapports élevés ont une influence néfaste sur la cinétique de la réaction.

Comme indiqué précédemment, la concentration en eau dans le mélange
15 réactionnel est, avantageusement, maintenue à une valeur égale ou inférieure à 20 % en poids par rapport au poids dudit mélange. En effet la concentration en eau a un effet sur la cinétique de la réaction. De préférence cette concentration en eau sera maintenue à une valeur égale ou inférieure à 8 % en poids et encore plus préférablement à une valeur égale ou inférieure à 5 %.

L'eau étant un réactif indispensable à la réaction d'hydroxycarbonylation, une variante intéressante du procédé de l'invention consiste à injecter cette eau au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ce qui permet de maintenir sa concentration dans le mélange réactionnel à une valeur très faible, tout en permettant à la réaction de s'effectuer.
20

Bien que la présence d'un tiers-solvant ne soit pas exclue, la réaction est généralement conduite sans solvant autre que les réactifs eux-mêmes ou les produits de la réaction. Il peut également être favorable d'introduire dès le début de la réaction d'hydroxycarbonylation un acide penténoïque, et plus particulièrement l'acide pentène-3-oïque, afin de minimiser les réactions secondaires.
25

Dans le cadre d'une mise en oeuvre industrielle du procédé, des recyclages du butadiène n'ayant pas réagi, peuvent conduire à l'introduction dans le milieu réactionnel de quantités plus ou moins importantes d'autres composés, notamment de sous-produits formés lors de la réaction d'hydroxycarbonylation. Ainsi, on peut avoir dans le mélange réactionnel par exemple des butènes, de la gamma-valérolactone, de l'acide valérique,
30 de l'acide adipique, de l'acide méthyl-2 glutarique, de l'acide éthyl-2 succinique, de l'acide méthyl-2-butanoïque, des acides méthyl-2-buténoïques. Compte tenu des impératifs d'une possible mise en oeuvre en continu du procédé, les quantités présentes de ces

composés peuvent atteindre jusqu'à 90 % en poids du mélange réactionnel engagé dans la réaction d'hydroxycarbonylation.

La concentration en butadiène est un paramètre important de la réaction, notamment pour ce qui concerne la stabilité du catalyseur au palladium, c'est-à-dire essentiellement son maintien en solution dans le mélange réactionnel. Il a ainsi été observé qu'il n'est pas favorable d'avoir moins de 0,2 % en poids de butadiène par rapport au poids total du mélange réactionnel. De préférence, lorsque l'on opère en discontinu, la conversion du butadiène ou de ses dérivés sera limitée de manière à ce que le mélange réactionnel renferme au moins 0,5 % en poids dudit butadiène ou de ses dérivés.

La concentration en butadiène sera également de préférence maintenue à une valeur égale ou inférieure à 50 % en poids par poids du mélange réactionnel et encore plus préférentiellement à une valeur égale ou inférieure à 30 %, lorsque l'on opère en procédé discontinu et à une valeur égale ou inférieure à 10 % lorsque l'on opère en procédé continu.

Le mode de réalisation du procédé d'hydroxycarbonylation décrit ci-dessus présente l'avantage par rapport à d'autres modes de réalisation, de maintenir le palladium en solution dans le milieu réactionnel jusqu'à la fin de la réaction permettant de maintenir une cinétique élevée.

La réaction d'hydroxycarbonylation peut être conduite à une température généralement située entre 60°C et 230°C et de préférence entre 90°C et 200°C et sous une pression en température de 50 à 500 bars et de préférence de 100 à 300 bar.

La pression partielle de monoxyde de carbone, mesurée à 25°C, est de 25 bar à 440 bar et de préférence de 55 bar à 240 bar.

Comme cela a été indiqué, le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue. Selon la mise en oeuvre choisie, il y aura donc lieu d'adapter les différentes conditions opératoires définies précédemment.

Le milieu réactionnel obtenu en fin de réaction d'hydroxycarbonylation contient le palladium sous forme dissoute.

L'invention propose un traitement de ce milieu réactionnel permettant de récupérer le palladium sous forme insoluble, avec un taux de récupération voisin de 100%.

Ce traitement consiste dans une première étape à extraire le monoxyde de carbone dissous dans le milieu réactionnel. Cette extraction peut être obtenue par chauffage du milieu avec une atmosphère ne contenant pas de CO. Plus avantageusement, cette extraction est réalisée par mise sous atmosphère inerte ou d'hydrogène du milieu réactionnel avec, éventuellement, un barbotage de ce gaz inerte ou de l'hydrogène, dans le milieu réactionnel. Par gaz inerte, on entend l'azote ou les gaz rares.

Cette étape peut être réalisée à une température comprise entre 20°C (température ambiante) et 150°C.

Cette opération est réalisée pour extraire pratiquement la totalité du monoxyde de carbone extractible du milieu réactionnel. Ainsi, la concentration en monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel pourra être avantageusement inférieure à 600 ml/l, de préférence inférieure à 100 ml/l de solution. Avantageusement, la concentration en CO dans le milieu réactionnel est comprise entre 0,001ml/l et 600 ml/l.

Après extraction du monoxyde de carbone le procédé de l'invention comprend une étape de réduction du palladium dissous, généralement à l'état d'oxydation 2+, en du palladium à l'état d'oxydation zéro (Pd^0). Ce palladium est séparé du milieu réactionnel par les techniques habituelles de séparation liquide/solide telles que, la filtration, la décantation, la centrifugation, la distillation ou évaporation du milieu liquide.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, un composé insoluble dans le milieu réactionnel est présent dans ledit milieu avant la précipitation du Pd^0 .

Ce composé insoluble peut être ajouté dans le milieu réactionnel à tout moment, par exemple au début du procédé d'hydroxycarbonylation, à la fin de celui-ci ou juste avant l'étape de réduction du palladium.

Avantageusement, ce composé insoluble est ajouté avant le début de la réaction d'hydroxycarbonylation.

Selon l'invention, le palladium à l'état d'oxydation zéro précipite et se dépose sur ou dans la phase hétérogène constituée par ce composé insoluble, facilitant ainsi son extraction et sa séparation du milieu réactionnel.

De manière générale, ce composé insoluble ne devra pas avoir d'effet sur la réaction d'hydroxycarbonylation, notamment ne pas affecter l'effet catalytique du palladium ou la sélectivité de la réaction.

Comme composés insolubles convenables pour l'invention, on peut citer les composés minéraux avantageusement poreux ou présentant une grande surface spécifique. Dans cette famille de composés, on peut citer à titre d'exemple, les charbons actifs, l'alumine, la silice, la zircone, l'oxyde de cérium, ou plus généralement les oxydes de terres rares.

Comme autres composés insolubles convenables pour l'invention, on peut citer les mousses polymériques telles que les mousses de polystyrène ou les huiles silicones.

La quantité ajoutée de composés insolubles n'est pas critique et peut varier dans de grandes proportions.

Selon une caractéristique de l'invention, l'étape de réduction du palladium à l'état d'oxydation zéro est réalisée par mise sous atmosphère d'hydrogène du milieu réactionnel.

Toutefois, il est également possible, sans sortir du cadre de l'invention, d'ajouter un composé réducteur dans le milieu tels que les hydrures métalliques ou les borohydrures comme NaBH_4 , par exemple.

5 Cette étape de réduction peut être conduite entre la température ambiante (20°C) et 150°C et une pression en hydrogène comprise entre 1 bar et 100 bar.

Toutefois, dans un mode de réalisation permettant de réduire le palladium à l'état d'oxydation zéro sans affecter la ou les insaturations présentes dans le composé hydrocarbonylé, la température de l'étape de réduction est avantageusement comprise entre 20°C (température ambiante) et 80°C .

10 Dans l'autre mode de réalisation, avec une température comprise entre 80°C et 150°C , les insaturations de l'acide carboxylique obtenu par hydrocarbonylation peuvent être hydrogénées pour obtenir un acide carboxylique saturé. Le procédé de l'invention permet ainsi, à partir du butadiène, de produire de l'acide pentanoïque.

15 Le procédé de l'invention permet de récupérer la totalité du palladium présent dans le milieu réactionnel.

En outre, le composé insoluble contenant le palladium peut être traité par des acides pour remettre en solution le palladium et permettre son recyclage dans une nouvelle étape d'hydroxycarbonylation.

20 Le procédé de l'invention permet donc une mise en œuvre des réactions d'hydroxycarbonylation de composés insaturés avec catalyse au palladium sans perte de catalyseur. Un tel procédé est donc économiquement exploitable.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples donnés ci-dessous uniquement à titre illustratif et sans effet limitatif.

25 Exemple 1

Dans une ampoule de verre, on charge :

Acide 3-pentenoïque (90% de pureté)	10,0 g
Butadiène	2,7 g (50 mmol)
Chlorobutène	0,3 g (0,35 mmol)
30 Eau	0,9 g (50 mmol)
Palladium sur charbon actif (3%)	0,71 g

Ce catalyseur Pd/C est commercialisé par la société ENGELHARD sous la dénomination commerciale ESCAT® 162 5207

35 L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 ml. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C , sous agitation par secousses.

Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est élevée à 200 bar avec communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

- 5 Après 40 minutes de réaction correspondant à un taux de transformation (TT) du butadiène de 63%, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé. Trois purges à l'hydrogène sont réalisées sous une pression de 20 bar d'hydrogène. La teneur en CO dans le milieu est de 0,6 ml de CO par litre de solution.

- 10 Une pression de 20 bar d'hydrogène est appliquée et le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant une heure (phase de réduction du palladium). Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon recueilli est séché avant analyse.

La masse réactionnelle recueillie après filtration est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

- 15 Les résultats suivants ont été obtenus :

RT (acide 3-penténoïque) = 92%

RT (diacides) = 4,6 %

RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 2,9%

RT(acide pentanoïque) = 0,07%

- 20 Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 98 % du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon et 1 % se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

- 25 Par taux de transformation (TT) du butadiène il faut comprendre le rapport exprimé en % du nombre de moles de butadiène ayant disparu au nombre de moles de butadiène engagées.

- 30 Par RT il faut comprendre la sélectivité en produit X indiqué correspondant au rapport exprimé en % entre le nombre de moles de produit X formées et le nombre de moles théorique de produit X calculé à partir du nombre de moles de butadiène transformées.

Exemple 2

Dans une ampoule en verre, on charge

	acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
35	Butadiène	2,6 g
	Chlorobutène	0,15 g
	Eau	0,9 g

Acétate de palladium	0,10 g
Charbon CECA L3S	1,1 g

Le charbon est commercialisé par la société CECA

5 L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une
10 pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

Après 19 minutes de réaction correspondant à un TT du butadiène égal à 65%, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé. Deux purges à l'hydrogène sont réalisées sous 20 bar d'hydrogène. La solution obtenue contient 40 ml
15 de CO par litre de solution.

Une pression de 20 bar d'hydrogène est appliquée et le mélange est chauffé à 40°C sous agitation pendant quinze minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et
20 chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les résultats suivants ont été obtenus :

RT (acide 3-penténoïque) = 83%

RT (diacides) = 11 %

25 RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 3,6 %

RT(acide pentanoïque) = 1,8 %

Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que
30 1 % du palladium engagé dans la réaction se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel, le reste étant récupéré sur le charbon.

Exemple 3

35 Dans une ampoule en verre, on charge

acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
Butadiène	3,2 g

Chlorobutène	0,32 g
Eau	0,9 g
Acétate de palladium	0,10 g
Charbon CECA L3S	1,0 g

5 Le charbon est commercialisé par la société CECA

L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses.

10 Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

Après 23 minutes de réaction correspondant à un TT du butadiène égal à 70%,
15 l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C. L'autoclave est détendu et mis sous une pression de 60 bar avec un mélange H₂/CO à teneur pondérale 95/5. L'autoclave est chauffé à 40° durant 45 minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie
20 en phase gazeuse (CPG).

Les résultats suivants ont été obtenus :

RT (acide 3-penténoïque) = 87%
25 RT (diacides) = 10 %
RT (acide pentanoïque) = 0,25%
RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 3,2%

Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle
30 après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent qu'uniquement 34 % du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon et 62 % se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

Exemple 4

35

Dans une ampoule en verre, on charge

acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,2 g
-------------------------------------	--------

Butadiène	2,7 g
Chlorobutène	0,20 g
Eau	0,9 g
Palladium sur charbon actif (3%)	1,0 g

- 5 Ce catalyseur Pd/C est commercialisé par la société ENGELHARD sous la dénomination commerciale ESCAT® 162 5207

10 L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

- 15 Après 24 minutes de réaction correspondant à un TT du butadiène égal à 51%, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé lentement. Aucune purge n'est réalisée, la concentration en CO étant de 1000ml de CO par litre de solution. Une pression de 20 bar d'hydrogène est alors appliquée et le mélange est chauffé à 40°C sous agitation pendant quinze minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

- 25 Les résultats suivants ont été obtenus :

RT (acide 3-penténoïque) = 87%

RT (diacides) = 10 %

RT(acide pentanoïque) = 0,3 %

- 30 Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 88 % du palladium engagé dans la réaction se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

- 35 Exemple 5

	Dans une ampoule en verre, on charge	
	acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
	Butadiène	2,7 g
	Chlorobutène	0,30 g
5	Eau	0,9 g
	Acétate de palladium	0,11 g
	Charbon CECA L3S	1,0 g

L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est
10 immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est
placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses.
Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200
bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une
pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de
15 pression mesurée dans la réserve.

Après 14 minutes de réaction correspondant à un TT du butadiène égal à 64%,
l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé lentement. Aucune purge
n'est réalisée. Une pression de 20 bar d'hydrogène est alors appliquée et le mélange est
chauffé à 80°C sous agitation pendant quinze minutes. Après refroidissement et
20 dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse.
La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance
(HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les résultats suivants ont été obtenus :
25

RT (acide 3-penténoïque) = 80%

RT (diacides) = 15 %

RT(acide pentanoïque) = 0,2 %

RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 3,8%

30

Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle
après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que
80 % du palladium engagé dans la réaction se trouve sous forme dissoute dans le milieu
réactionnel.

35

Exemple 6

Dans une ampoule en verre, on charge

	acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
	Butadiène	2,6 g
	Chlorobutène	0,30 g
5	Eau	0,91 g
	Acétate de palladium	0,10 g
	Charbon CECA L3S	1,0 g

10 L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de
15 pression mesurée dans la réserve.

En fin de réaction l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé lentement. Une purge est réalisée avec 40 bar d'hydrogène, la concentration en CO tombe à 40 ml de CO par litre de solution. Une pression de 20 bar d'hydrogène est alors appliquée et le mélange est chauffé à 40°C sous agitation pendant quinze minutes. Après
20 refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les résultats suivants ont été obtenus :

25

RT (acide 3-penténoïque) = 80%

RT (diacides) = 12 %

RT(acide pentanoïque) = 2,1 %

RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 3,9%

30

Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 1% du palladium engagé dans la réaction se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

35

Exemple 7

Dans une ampoule en verre, on charge

acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
Butadiène	2,8 g
Chlorobutène	0,31 g
5 Eau	0,9 g
Acétate de palladium	0,10 g
Charbon CECA L3S	1,0 g

Le charbon est commercialisé par la société CECA

- 10 L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une
- 15 pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

- En fin de réaction, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C. L'autoclave est détendu puis trois purges à l'hydrogène sont réalisées sous 20 bar d'hydrogène (la concentration en CO tombant à 0,6 ml par litre de solution) puis une pression de 10 bar
- 20 d'hydrogène est appliquée et le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant cinq minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

25

Les résultats suivants ont été obtenus :

- RT (acide 3-penténoïque) = 81%
- RT(acide 4-penténoïque) = 3,7 %
- 30 RT (diacides) = 8,5 %
- RT(acide 2-méthyl-3-buténoïque) = 3,3%
- RT(acide pentanoïque) = 4,4 %

- Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle
- 35 après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 97 % du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon et 1 % se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

Exemple 8

Dans une ampoule en verre, on charge		
5	acide 3-penténoïque (90% de pureté)	10,0 g
	Butadiène	2,7 g
	Chlorobutène	0,30 g
	Eau	0,95 g
	Acétate de palladium	0,10 g
10	Alumine Degussa type C	1,0 g

L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est
15 placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

20 En fin d'essai l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé. Trois purges à l'hydrogène sont réalisées sous 20 bar d'hydrogène (la concentration en CO tombant à 0,6 ml par litre de solution) puis une pression de 20 bar d'hydrogène est appliquée et le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant quarante cinq minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. L'alumine
25 récupérée est séchée avant analyse.

Le dosage du palladium sur l'alumine recueillie et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 97 % du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon et moins de 0,05
30 % se trouve sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

Exemple 91) Préparation du complexe chlorure de pi-crotyl-Pd.

Dans un ballon en verre de 150 cm³, on charge successivement 5,04 g de PdCl₂, 3,37 g de NaCl, 50 cm³ de méthanol, 15 cm³ d'eau, 8,03 g de chlorure de crotyl et à nouveau 20 cm³ de méthanol.

On agite le mélange hétérogène qui devient progressivement marron foncé et trouble. On traite ensuite la solution sous agitation par un léger courant de monoxyde de carbone (bulle à bulle) pendant une heure. Le mélange s'éclaircit et un précipité jaune apparaît. L'agitation et le courant de CO sont arrêtés, la solution est abandonnée pendant une heure au repos, puis elle est versée dans 300 cm³ d'eau, extraite par 5 fois 50 cm³ de chloroforme. La phase organique résultante jaune paille est lavée par 2 fois 100 cm³ d'eau, séchée sur sulfate disodique pendant une nuit, puis le solvant est évaporé. On récupère ainsi 3,35 g d'un solide jaune pâle ayant une pureté supérieure à 94 % (dosage par Résonance Magnétique Nucléaire : RMN).

2) Hydroxycarbonylation du chlorobutène :

15

On charge dans une ampoule de verre :

Chlorobutène	5,0 g
Palladium chlorocrotyl	10,3 mg

L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 ml. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 130°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave est mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante.

25

Après 60 minutes, l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé. La masse réactionnelle homogène est analysée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les résultats suivants ont été obtenus :

30

RR (P3) = 12,7%

RR (P2) = 4,4%

Le reste est très majoritairement du chlorobutène.

35

2,09 g de la solution ainsi obtenue sont placés dans une ampoule de verre et 95 mg de charbon CECA L3S sont ajoutés. Deux purges sous 15 bar d'hydrogène sont réalisées et le mélange est mis sous agitation par secousses sous 20 bar d'H₂ et chauffé à 80°C. Une fois la température atteinte, une pression de 40 bar d'hydrogène est appliquée pendant 60 minutes. L'autoclave est dégazé et le milieu réactionnel filtré.

Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que 100 % du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon.

Exemple 10

Dans une ampoule en verre, on charge

	acide pentanoïque	10,0 g
15	Butadiène	2,6 g
	Chlorobutène	0,30 g
	Eau	0,92 g
	Acétate de palladium	0,11 g
	Charbon CECA L3S	1,0 g

20

L'ampoule de verre est introduite dans un autoclave de 125 mL. Celui-ci est immédiatement pressurisé à 100 bar de CO à température ambiante. L'autoclave est placé dans un four et le mélange est chauffé à 140°C, sous agitation par secousses. Lorsque la température de consigne est atteinte, la pression de CO est amenée à 200 bar et l'autoclave mis en communication avec une réserve de CO pour maintenir une pression constante. La consommation de CO est estimée par rapport à la différence de pression mesurée dans la réserve.

En fin de réaction l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau à 20°C puis dégazé lentement. Cinq purges sont effectuées sous 60 bar d'hydrogène (la concentration en CO tombant à 0,05 ml par litre de solution). Le mélange est alors chauffé à 140°C sous 70 bar d'hydrogène sous agitation pendant trente cinq minutes. Après refroidissement et dégazage, le milieu réactionnel est filtré. Le charbon récupéré est séché avant analyse. La masse réactionnelle est analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG).

35

Les résultats suivants ont été obtenus :

RT (acide pentanoïque) = 93%

RT (diacides) = 3,0 %

RT(acide 2-méthyl-3-butanoïque) = 3,9%

- 5 Le dosage du palladium sur le charbon recueilli et dans la masse réactionnelle après filtration est réalisé par ICP-optique ou ICP-masse. Les résultats montrent que presque 100% du palladium engagé dans la réaction est récupéré sur le charbon, 0,025 % se trouvant sous forme dissoute dans le milieu réactionnel.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide carboxyliques insaturés ou saturés à partir de composés comprenant une insaturation éthylénique ou acétylénique conjuguée avec une autre insaturation ou un groupement donneur d'électrons, par réaction de monoxyde de carbone et d'eau en présence d'un catalyseur à base de palladium, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter le milieu réactionnel après la fin de la réaction d'hydroxycarbonylation par extraction du monoxyde de carbone dudit milieu réactionnel par traitement avec un gaz pour obtenir une concentration en CO inférieure à 600 ml de CO par litre de solution, puis traitement du milieu réactionnel par de l'hydrogène pour réduire le palladium à l'état d'oxydation zéro, et à séparer le palladium précipité du milieu réactionnel.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel avant l'étape de traitement par l'hydrogène est inférieure à 10 mmol/l.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration en monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel avant l'étape de traitement par l'hydrogène est comprise entre 0,001 ml/l et 600 ml/l.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz d'entraînement du monoxyde de carbone est choisi dans le groupe comprenant l'azote, les gaz rares ou l'hydrogène.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de réduction du palladium à l'état d'oxydation zéro est mise en œuvre sous une pression d'hydrogène comprise entre 1 bar et 100 bar.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de réduction du palladium à l'état d'oxydation zéro est mise en œuvre à une température comprise entre 20°C et 150°C.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un composé non soluble dans le milieu réactionnel est ajouté dans ledit milieu, puis séparé dudit milieu après l'étape de réduction du palladium à l'état d'oxydation

zéro.

- 5 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le composé insoluble dans le milieu réactionnel est choisi dans le groupe comprenant les charbons actifs, l'alumine, la silice, la zircone, l'oxyde de cérium, les mousses polystyréniques, les huiles silicones.
- 10 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le composé insoluble dans le milieu réactionnel est ajouté en début de réaction.
- 10 10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le composé insoluble dans le milieu réactionnel est ajouté avant l'étape de réduction du palladium.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés comprenant une insaturation éthylénique conjuguée sont choisis dans le groupe comprenant les dioléfines, les alcools allyliques, éthers allyliques, esters allyliques et halogénures allyliques.
- 20 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la dioléfine est le butadiène.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que le palladium déposé sur le composé insoluble est récupéré par traitement dudit composé insoluble après séparation du milieu réactionnel.
- 30 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le traitement du composé insoluble comprenant le palladium réduit est une dissolution du palladium par attaque par un acide fort.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/14 C07C57/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 648 731 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 April 1995 (1995-04-19) cited in the application the whole document	1
A	FR 2 529 885 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 13 January 1984 (1984-01-13) cited in the application the whole document	1
A	GB 655 339 A (ARTHUR WILLIAM CHARLES TAYLOR; ICI LTD) 18 July 1951 (1951-07-18) page 1, line 11-27, 41-58 examples 1-3 claims 1, 2, 6, 8	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2002

Date of mailing of the international search report

10/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/04149

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0648731	A	19-04-1995	FR 2711365 A1	28-04-1995
			BR 9404149 A	20-06-1995
			CA 2118386 A1	20-04-1995
			CN 1106787 A ,B	16-08-1995
			CZ 9402563 A3	13-09-1995
			DE 69407720 D1	12-02-1998
			DE 69407720 T2	30-07-1998
			EP 0648731 A1	19-04-1995
			JP 2512391 B2	03-07-1996
			JP 7324054 A	12-12-1995
			PL 305482 A1	02-05-1995
			RU 2130919 C1	27-05-1999
			SG 44613 A1	19-12-1997
			SK 125594 A3	07-06-1995
			US 5625096 A	29-04-1997
FR 2529885	A	13-01-1984	FR 2529885 A1	13-01-1984
			AT 17229 T	15-01-1986
			BR 8303576 A	14-02-1984
			DE 3361703 D1	13-02-1986
			EP 0099841 A1	01-02-1984
			JP 1792780 C	14-10-1993
			JP 4078624 B	11-12-1992
			JP 59021639 A	03-02-1984
US			5041642 A	20-08-1991
GB 655339	A	18-07-1951	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 01/04149

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C51/14 C07C57/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 648 731 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 avril 1995 (1995-04-19) cité dans la demande le document en entier ----	1
A	FR 2 529 885 A (RHONE POULENC CHIM BASE) 13 janvier 1984 (1984-01-13) cité dans la demande le document en entier ----	1
A	GB 655 339 A (ARTHUR WILLIAM CHARLES TAYLOR; ICI LTD) 18 juillet 1951 (1951-07-18) page 1, ligne 11-27, 41-58 exemples 1-3 revendications 1, 2, 6, 8 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delanghe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/04149

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0648731	A	19-04-1995	FR 2711365 A1	28-04-1995
			BR 9404149 A	20-06-1995
			CA 2118386 A1	20-04-1995
			CN 1106787 A ,B	16-08-1995
			CZ 9402563 A3	13-09-1995
			DE 69407720 D1	12-02-1998
			DE 69407720 T2	30-07-1998
			EP 0648731 A1	19-04-1995
			JP 2512391 B2	03-07-1996
			JP 7324054 A	12-12-1995
			PL 305482 A1	02-05-1995
			RU 2130919 C1	27-05-1999
			SG 44613 A1	19-12-1997
			SK 125594 A3	07-06-1995
			US 5625096 A	29-04-1997
FR 2529885	A	13-01-1984	FR 2529885 A1	13-01-1984
			AT 17229 T	15-01-1986
			BR 8303576 A	14-02-1984
			DE 3361703 D1	13-02-1986
			EP 0099841 A1	01-02-1984
			JP 1792780 C	14-10-1993
			JP 4078624 B	11-12-1992
			JP 59021639 A	03-02-1984
			US 5041642 A	20-08-1991
GB 655339	A	18-07-1951	AUCUN	